

在 Cu-Ni 合金上直接生长石墨烯/氮化硼异质结构

田博¹, 薛宸²

(1. 厦门大学物理系 纳米尺度凝聚态物理实验室 厦门市 361005; 2. 北京邮电大学国际学院)

摘要: 利用碳原子在铜镍合金中有限的溶解度, 采用两步化学沉积法(Two - Regime CVD), 实现直接以铜镍合金为衬底生长石墨烯/氮化硼纵向异质结。为了表征石墨烯/氮化硼异质结构的存在以及晶格质量, 我们采用了共聚焦拉曼光谱仪对转移到二氧化硅衬底上的样品进行探测, 并进一步利用扫描电子显微镜对样品的表面形貌进行表征。最后还提出探究该异质结构对石墨烯电学和热传导性质的影响。

关键词: 石墨烯, 氮化硼, CVD, 异质结构

中图分类号: **文献标识码:** A

Direct Synthesis of Graphene-h-BN Vertical Heterostructures on Cu-Ni Alloys

Zhang Jiao¹, Xue Chen², Tian Bo¹

(1. Department of Physics, Laboratory of Nanoscale Condense Matter Physics,
Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing, China)

Abstract: According to the certain solubility of carbon atoms in Cu-Ni alloys, by two-regime chemical vapor deposition (CVD) methods, we achieve the direct synthesis of graphene/h-BN vertical heterostructures. In order to determine the existence and quality of graphene/h-BN heterostructures, we use the Confocal Raman spectroscopy to characterize the sample which has been transferred in SiO₂/Si. Besides, a scanning electron microscopy (SEM) is used to observe the surface morphology of the heterostructure. Finally, we expect to study the influence on graphene electrical and thermal properties in graphene/h-BN heterostructures.

Key words: Graphene; h-BN; CVD; Heterostructures

0 引言

石墨烯(Graphene) 作为一种碳原子以 sp² 杂化组成的具有六角蜂巢状晶格的二维(2D) 晶体, 可以看作是其他维度碳基材料的组成单元, 比如三维的

石墨可以看作是由石墨烯单片经过堆砌而形成; 零维的富勒烯可看作由特定石墨烯形状团聚而成; 而石墨烯卷曲后就可形成一维的碳纳米管结构^[1]。虽然传统的统计物理认为, 在温度不为零的情况下,

收稿日期: 2015 - 05 - 10; 修订日期: 2015 - 06 - 10

基金项目:

作者简介:

由短程相互作用结合在一起的二维材料的长程序是不存在的^[2];但是,当英国的两位物理学家盖姆(Andre Geim)和诺奥肖洛夫(Konstantin Novoselov)利用机械剥离法^[3],首次在实验室撕出单层及多层石墨烯之后,人们便接受了严格的二维纳米材料是存在的事实;同时,也开启了全球科研工作者研究石墨烯及其相关性质的浪潮。作为一种能够稳定存在的、理想的二维晶体材料,石墨烯表现出了诸多神奇的物理特性。比如,石墨烯的二维晶格结构使其在室温下表现出量子霍尔效应^[4],具有极高的电子迁移率^[5],以及掺杂后具有双极输运现象^[6,7];除此之外,石墨烯还具有极好的机械强度^[8]和极高的热导率^[9]。

正是由于这些超乎人们想象的优异性能,使得石墨烯在过去十年受到了研究人员的热捧;然而,随着近几年其他与石墨烯具有相似结构和物理化学性质的二维纳米材料的涌现,许多科研工作者萌生了把这些二维纳米材料组合成多层复合低维纳米材料的想法^[10-13]。其中,氮化硼(Boron Nitride, BN)作为一种研究热度仅次于石墨烯的二维纳米材料,因其具有较大的禁带宽度^[11]、很好的化学稳定性^[14]、相对其他绝缘材料较高的热导率^[13],已经被广泛用作电子器件的绝缘层和深紫外探测器的敏感层。与此同时,为了解决石墨烯的零带隙半金属性不适用于半导体器件的不足,许多研究人员选择 h-BN 作为衬底材料,对石墨烯的能带进行调控。原因在于 h-BN 有着其他材料所不具备的优势,比如它与石墨烯之间的晶格常数极为相似,失配只有 1.8%;表面平坦,起伏很小;没有悬挂键及势阱,不会束缚电子。因此,如何利用可以同时生长石墨烯和氮化硼的化学气相沉积法(CVD),在制备大面积高质量石墨烯的基础上,获得较高质量的石墨烯/氮化硼异质结构,就成为了当下的研究热点之一。

本文选用 Cu-Ni 合金箔(200 μm)作为生长石墨烯和 h-BN 的催化衬底,通过选择合适的 Ni 比例和较大横向晶粒,调控碳原子在合金中的溶解度,就可以在 h-BN 下方析出石墨烯,最终得到石墨烯/氮化硼异质结构。然后,我们采用“气泡”转移法^[15],把石墨烯/氮化硼异质结构转移到 SiO_2/Si 或蓝宝石等绝缘衬底上。最后,利用光学显微镜、共聚焦拉曼(Raman)光谱仪、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)等一系列表征方法,对我们生

长出的石墨烯/氮化硼异质结构进行了全方位的表征。

1 实验过程与讨论

1.1 在 Cu-Ni 合金上生长石墨烯

实验中,选取厚度为 200 μm 的 Cu-Ni 合金箔(Cu 的含量约 90%)作为衬底。在生长开始前,我们对原始的 Cu-Ni 合金箔(如图 1(a-b)所示)进行了预处理。通过对比经历酸洗和退火重结晶前后 Cu-Ni 合金箔的表面形态,我们发现处理后的 Cu-Ni 合金箔表面更加平整,晶畴尺寸大约在厘米级(如图 1(c-d)所示),有利于生长出较大面积的石墨烯。

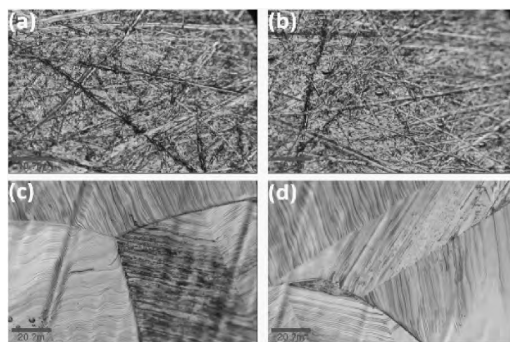


图 1 (a-b) 原始 Cu-Ni 合金箔表面的光学图; (c-d) 处理后 Cu-Ni 合金箔表面的光学图

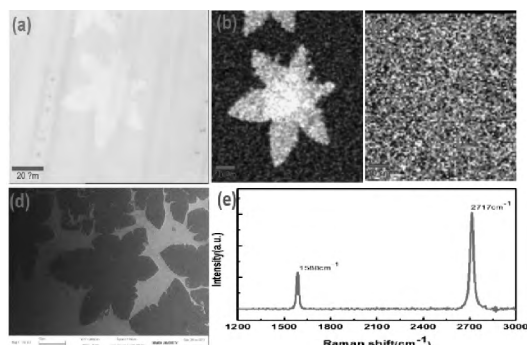


图 2 (a) 亚单层石墨烯的光学图; (b) 以 G 峰强度成像得到的 Raman 光谱图; (c) 以 D 峰和 G 峰强度比值成像得到的 Raman 光谱图; (d) 亚单层石墨烯的 SEM 图; (e) 在图(a)的石墨烯区域任意选取一点得到的 Raman 单谱图。

具体的生长过程及参数选择可以直观的从图 2 中看到,大致分为五个部分:(1) 通入 10 sccm 的氢气,在 30 分钟内升温至 1030 $^{\circ}\text{C}$; (2) 保持 10 sccm 的氢气氛围和 1030 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,高温退火 10 分钟; (3) 通入 10 sccm 的甲烷(CH_4),维持 $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10:10$

的气体氛围, 生长 10 分钟; (4) 继续保持 1030℃ 的生长温度, 停止通入 CH_4 , 用自制的等离子体发生装置使得 Ar 和 H_2 的混合气起辉, 轰击 Cu-Ni 合金箔表面的石墨烯; (5) 缓慢降温至 600℃, 最后再快速冷却至室温。

生长结束后取出样品, 用 Raman 光谱仪对其进行分析, 从图 2(a) 中我们可以清楚看到六角花瓣型的亚单层石墨烯, 晶畴大小在 30 μm 左右。由于光学图片本身的衬度问题, 我们分别借助 Raman 光谱的绘图技术和 SEM 表征手段, 对石墨烯的层数进行了判断。图 2(b) 给出了以 G 峰强度成像得到的 Raman 光谱图, 再结合 SEM 图片, 可以证实样品确实是亚单层的石墨烯。同时, 以 D 峰强度和 G 峰强度的比值成像得到的 Raman 光谱图, 结合图 2(e) 的 Raman 单谱图, 我们可以看出缓慢降温至 600℃, 接着再快速冷却至室温的方法, 不同于在 Ni 衬底上生长石墨烯时采用的缓慢冷却至室温的处理方法, 得到的石墨烯质量要更好, 同时也基本上不会出现无定形碳。

1.2 在 Cu-Ni 合金上生长 h-BN

这里, 我们采用与前一部分生长石墨烯同样的方法, 即利用化学气相沉积法在 Cu-Ni 合金箔上生长 h-BN。但是, 两者的生长机理有所不同, 由于硼在 Cu-Ni 合金箔中的溶解度要远低于碳(图 3(a, b)所示)。因此, 氮化硼在 Cu-Ni 合金箔上的生长只表现出表面沉积一种特点, 类似于石墨烯在 Cu 箔上的生长过程。另外, 在具体的生长过程中也有些许差异, 比如氮化硼的前驱物是固态的硼吡啶, 化学式为 $(\text{HBNH})_3$, 而且要提前对其进行预热, 以保证在生长开始的时候, 能迅速跟随载气进入反应腔体。具体的生长过程大致可以分为四步, 生长过程示意图见图 3(c)。首先, 将存放前驱物 $(\text{HBNH})_3$ 的区域加热到 95℃, 使得大部分 $(\text{HBNH})_3$ 挥发成气态; 然后通入 30 sccm 的 H_2 和 10 sccm 的氩气(Ar), 利用气流的作用, 将气态 $(\text{HBNH})_3$ 带入反应腔体; 接着, 在 1030℃ 的温度下, $(\text{HBNH})_3$ 裂解出活性硼原子和氮原子, 按照表面自限制(Diffusion Limited Aggregation, DLA)生长机理, 在 Cu-Ni 合金箔表面形成 h-BN 薄膜, 该阶段的生长时间为 10 分钟; 最后, 打开炉盖, 快速降温至室温。

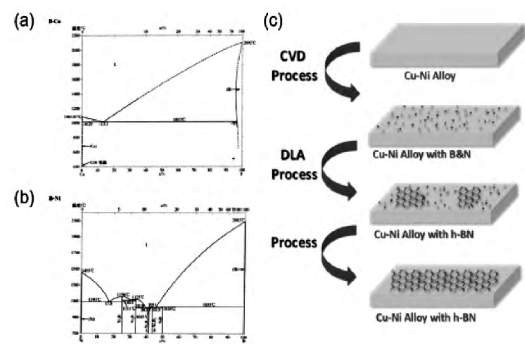


图 3 (a) 硼-铜相图; (b) 硼-镍相图; (c) h-BN 在 Cu-Ni 合金箔上的生长过程示意图

按照这个生长过程得到的 h-BN 样品, 在扫描电子显微镜下呈现出亚单层的形貌(见图 4(a, b))。为了进一步调控 CVD 方法在 Cu-Ni 合金箔上生长 h-BN 的过程, 我们把作为 $(\text{HBNH})_3$ 载气的 Ar 流量增加到 50 sccm, 保持 H_2 流量不变。这样做有两个目的, 一个是减小生长过程中 H_2 在高温下表现出的刻蚀效应, 另一个是增加硼、氮原子的数量, 因为载气的流量越大, 单位时间内进入反应腔体的分解后的前驱物 $(\text{HBNH})_3$ 的质量也就越多。最终, 我们得到了几乎是满单层的氮化硼薄膜, 利用 SEM 表征技术和 Raman 光谱仪, 我们可以看出该条件下生长出了均匀性良好的单层氮化硼(见图 4(c-e)); 同时, Raman 单谱图也显示该样品的质量较好(见图 4(f))。

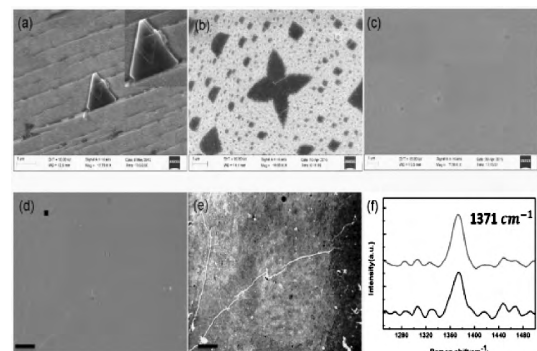


图 4 (a, b) 单晶 h-BN 的 SEM 图; (c) 满单层 h-BN 的 SEM 图; (d) 光学显微镜下满单层的 h-BN; (e) 图(d)中红点处的 Raman 光谱图

1.3 在 Cu-Ni 合金上生长石墨烯/h-BN 异质结构

在前面两部分的基础上, 我们对生长 h-BN 的设备进行了改造, 增加了两路气体通路, 同时在临近反应腔体的附近增加了等离子体起辉装置, 如图 5

所示。然后,把生长石墨烯和 h-BN 的生长流程结合起来,总体上拆分成两大部分:首先,生长石墨烯并刻蚀;然后,生长 h-BN 并让溶解在 Cu-Ni 合金箔内的碳原子析出;最终形成上面是 h-BN,下面是石墨烯的双层异质结构。

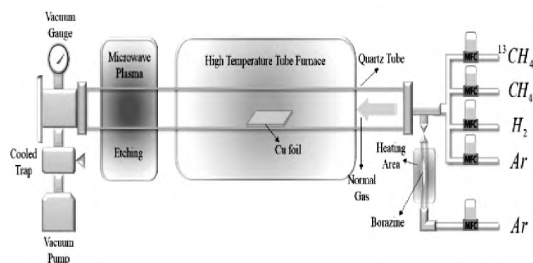


图5 生长石墨烯/h-BN 异质结构的实验装置示意图

具体的生长过程可以分为六个阶段,分别是 (1) 加热阶段,抽真空到 0.1 Pa,在 30 分钟内加热管式炉到 1030℃; (2) 退火阶段,当温度达到 1030℃后,在 10 sccm 流量的 H_2 氛围下,保持 10 分钟,使得整个反应腔体内的问题稳定在 1030℃; (3) 生长石墨烯阶段,通入 10 sccm 流量的 CH_4 ,生长 10 分钟,此时 CH_4 裂解出的碳原子一部分在 Cu-Ni 合金箔表面成核生长,另一部分溶解到合金箔内部; (4) 等离子体清洗阶段,保持 1030℃的高温状态,打开等离子体发生装置,促使腔体内的反应气体部分起辉并刻蚀掉上一阶段生长出的石墨烯,该过程持续 2 分钟左右,以保证完全去除掉合金箔表面的石墨烯; (5) 生长 h-BN,打开装有 $(HBNH)_3$ 腔体的阀门(在此之前已经预加热过了),通入 50 sccm 的 Ar,使得挥发出来的 $(HBNH)_3$ 跟随气流一起进入温度为 1030℃的反应腔体,进而在 Cu-Ni 合金箔表面按照自限制生长机理,形成 h-BN 薄膜; (6) 降温阶段,缓慢降温至 600℃,然后再快速冷却至室温,得到石墨烯在下面而 h-BN 在上面的双层异质结构。

为了验证该方法是否可以获得石墨烯/h-BN 的异质结构,我们选取被广泛用于鉴别石墨烯/氮化硼异质结构形貌的 SEM 技术对其进行表征。从图 6 (a) 中我们可以看出, Cu-Ni 合金箔上确实覆盖有均匀的单层 h-BN,通过放大所观测的区域,我们发现了许多晶畴较小的石墨烯(如图 6(b) 所示)。为了进一步探测 h-BN 下方是否真的存在析出的石墨烯,我们运用气泡转移法^[15],把实验样品转移到了 SiO_2/Si 衬底上,选定了光学显微镜下两个区域(如

图 6(c, d) 所示),提取了该区域的 Raman 单谱信号,呈现在图 6(e) 和 6(f) 中。通过对比这两个区域的信号,我们发现在可能存在石墨烯晶畴的地方,确实获得了石墨烯的 Raman 谱峰,只不过对应的缺陷峰比较高,这可能是由于生长 h-BN 后,改变了溶解在 Cu-Ni 合金箔内部的碳原子的分布,进而使得采取同样的降温措施,无法得到质量较好的石墨烯。

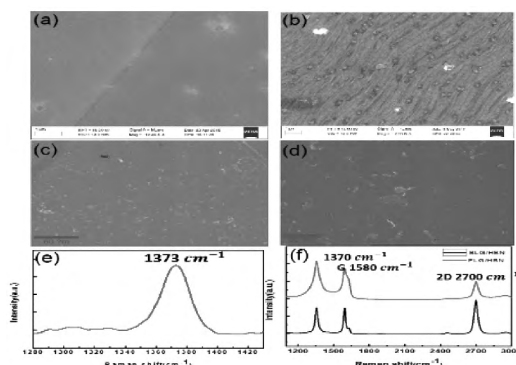


图6 (a, b) 石墨烯/h-BN 异质结构的 SEM 图; (c, d) 石墨烯/h-BN 异质结构的光学图; (e) 图(c) 中红点处石墨烯/h-BN 异质结构的 Raman 单谱图; (f) 图(d) 中红点处石墨烯/h-BN 异质结构的 Raman 单谱图

2 结论

本文利用 CVD 法,通过改变不同的参数,首次以 Cu-Ni 合金为衬底获得了不同层厚以及结晶状态的 h-BN 薄膜。同时,把该生长过程与以铜镍合金为基底生长石墨烯结合起来,借助等离子体辅助生长设备,并利用 Cu-Ni 合金特殊的渗碳析碳生长机理,实现了石墨烯在底层, h-BN 在顶层的双层石墨烯/h-BN 纵向异质结构。凭借该生长过程特殊的生长机理,实现了石墨烯/h-BN 异质结构的组成以及形态的可控生长。

在接下来的实验中,我们将通过改变生长环境和优化试验参数,借助调控碳原子从 Cu-Ni 合金箔内析出形成石墨烯的速度和形式,从而在底部获得结晶质量更好、更大晶畴的石墨烯,以达到对异质结构更好的调控;此外,我们还会进一步设计实验,以探索石墨烯/h-BN 异质结构的各项物理化学性能,如电学性能,以及该复合材料对石墨烯热导率的影响等等。

参考文献

[1] Geim A. K. and Novoselov K. S., The rise of graphene

- [J]. *Nat. Mater.*, 2007, 6(3): 183 – 191.
- [2] Mermin N. D., Crystalline order in two dimensions [J]. *Physical Review*, 1968, 176(1): 250.
- [3] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S., Grigorieva I. and Firsov A., Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666 – 669.
- [4] Novoselov K. S., Jiang Z., Zhang Y., Morozov S., Stormer H., Zeitler U., Maan J., Boebinger G., Kim P. and Geim A., Room – temperature quantum Hall effect in graphene [J]. *Science*, 2007, 315(5817): 1379 – 1379.
- [5] Novoselov K., Geim A. K., Morozov S., Jiang D., Katsnelson M., Grigorieva I., Dubonos S. and Firsov A., Two – dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197 – 200.
- [6] Wang X., Li X., Zhang L., Yoon Y., Weber P. K., Wang H., Guo J. and Dai H., N – doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia [J]. *Science*, 2009, 324(5928): 768 – 771.
- [7] Ren Y., Chen S., Cai W., Zhu Y., Zhu C. and Ruoff R. S., Controlling the electrical transport properties of graphene by in situ metal deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(5): 053107.
- [8] Lee C., Wei X., Kysar J. W. and Hone J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385 – 388.
- [9] Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F. and Lau C. N., Superior thermal conductivity of single – layer graphene [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(3): 902 – 907.
- [10] Han J., Lee J. – Y., Kwon H. and Yeo J. – S., Synthesis of wafer – scale hexagonal boron nitride monolayers free of aminoborane nanoparticles by chemical vapor deposition [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(14): 145604.
- [11] Kim K. K., Hsu A., Jia X., Kim S. M., Shi Y., Hofmann M., Nezich D., Rodriguez – Nieva J. F., Dresselhaus M. and Palacios T., Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition [J]. *Nano Lett.*, 2011, 12(1): 161 – 166.
- [12] Liu Z., Gong Y., Zhou W., Ma L., Yu J., Idrobo J. C., Jung J., MacDonald A. H., Vajtai R. and Lou J., Ultrathin high – temperature oxidation – resistant coatings of hexagonal boron nitride [J]. *Nature communications*, 2013, 4.
- [13] Lu G., Wu T., Yuan Q., Wang H., Wang H., Ding F., Xie X. and Jiang M., Synthesis of large single – crystal hexagonal boron nitride grains on Cu – Ni alloy [J]. *Nature communications*, 2015, 6.
- [14] Khan M. H., Huang Z., Xiao F., Casillas G., Chen Z., Molino P. J. and Liu H. K., Synthesis of Large and Few Atomic Layers of Hexagonal Boron Nitride on Melted Copper [J]. *Scientific reports*, 2015, 5.
- [15] Shi Y., Hamsen C., Jia X., Kim K. K., Reina A., Hofmann M., Hsu A. L., Zhang K., Li H. and Juang Z. – Y., Synthesis of few – layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(10): 4134 – 4139.